

高温環境下における水蒸気透過度測定技術の開発 (第2報)

飯塚 真也*¹ 村田 一英*¹ 関根 正裕*²Development of Water Vapor Permeability Measuring Method
in a High-temperature Environment (Part 2)IIZUKA Shinya*¹、MURATA Kazuhide*¹、SEKINE Masahiro*²

抄録

圧力調整機構付きネジ式カップを用いて、高温下における各種試料の水蒸気透過度測定を行い、測定値の妥当性を検討した。25～85℃におけるポリエチレンテレフタレートフィルムの水蒸気透過係数にはガラス転移に伴うアレニウスプロットの屈曲点が検出された。エポキシ樹脂系封止材においては、膜厚200 μm程度の薄膜試験片を高温下で損傷することなく測定でき、同温度帯のアレニウスプロットには直線関係が見出された。

キーワード：水蒸気透過度、透湿度、カップ法、60℃90%RH、85℃85%RH

1 はじめに

包装フィルム等の水蒸気透過度測定は、25℃、90%RH、あるいは40℃、90%RHのように包装製品の輸送環境に対応した温湿度条件下で行われているが¹⁾、近年ではこれらの条件に加えて、電子製品の信頼性評価条件に対応した60℃、90%RH、あるいは85℃、85%RHの高温下での測定が求められている^{2,3)}。

高温下の水蒸気透過度測定方法は統一した規格が定められていなかったが^{1,4)}、2015年にISOで採択された3種類の新しい測定方法^{5,7)}には高温高湿下の測定条件が規定され、産業界のニーズに対応したものとなった。しかし、これらの新しい方法はシリカ蒸着フィルムや有機・無機複合フィルムのようなハイバリア材料 ($10^{-6} \sim 10^{-2} \text{ g/(m}^2 \cdot \text{day)}$) の測定を意図したものであり、一般包装フィルムや接着剤、封止材のように水蒸気透過度が

ある程度許容される汎用樹脂 ($10^0 \sim 10^3 \text{ g/(m}^2 \cdot \text{day)}$) の測定には適さない。

前報⁸⁾にて我々は、高温下の水蒸気透過度測定が可能となる圧力調整機構付きネジ式カップを開発し、ポリプロピレンフィルムの測定で妥当な結果が得られることを示した。本報では、ポリエステルフィルムや封止材の測定を行い、開発した手法が汎用樹脂の高温下水蒸気透過性評価に適用可能かどうか検討した。

2 実験方法

2.1 試料

フィルム試料として、ポリエチレンテレフタレート (PET, ルミラーS10, 東レ(株), 膜厚25 μm) を用いた。封止材として、エポキシ樹脂系封止材 (ベストンPM-4, 東都化学工業(株)) を用いた。吸湿剤として、無水塩化カルシウム (和光純薬工業(株)、水分測定用) を使用した。

*¹ 北部研究所 技術・事業化支援室*² 技術支援室

2.2 試験片調整

フィルム試料は購入したものをそのまま使用した。エポキシ樹脂系封止材は、自動塗工装置 (PI-1210, テスター産業(株)) に設置したテフロンシート (NITOFロン No.900UL, 0.05 mm, 日東電工(株)) の上に載せ、アプリケーター (SA-204, テスター産業(株)) で均一に塗布し、90 °Cで24時間硬化させた後に剥離して得た薄膜試験片を使用した。薄膜試験片の膜厚は定圧厚み測定器 (FFA-2, (株)尾崎製作所) で測定した10点の平均値とした。

2.3 水蒸気透過度測定

水蒸気透過度は JIS Z 0208 に従い、所定温度、90% RH の条件で前報⁸⁾のとおりに行った。カップは、JIS L 1099 に示された従来のネジ式カップ、および圧力調整機構⁹⁾を組み込んだ改良カップ (図1) を用いた。

3 結果及び考察

3.1 フィルムの水蒸気透過度測定

PET を 40 °C および 85 °C で測定した際の、従来のカップと改良カップの質量変化を図2に示す。40 °C の測定では従来のカップと改良カップではほぼ同一の結果が得られており、前報のポリプロピレンフィルムと同様⁸⁾に PET においても改良カップは JIS Z 0208 と同等の結果が得られることが示された。

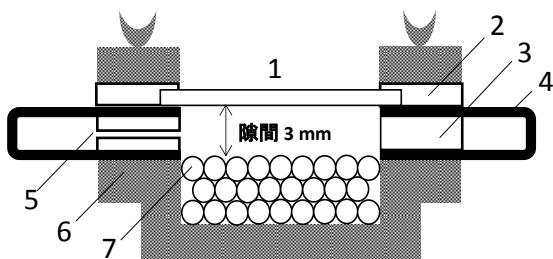


図1 圧力調整機構を組み込んだカップの模式図

1. 試料
2. シリコンゴム
3. ポリプロピレングasket
4. アルミラミネート袋
5. 側面の穴
6. アルミカップ
7. 吸湿剤

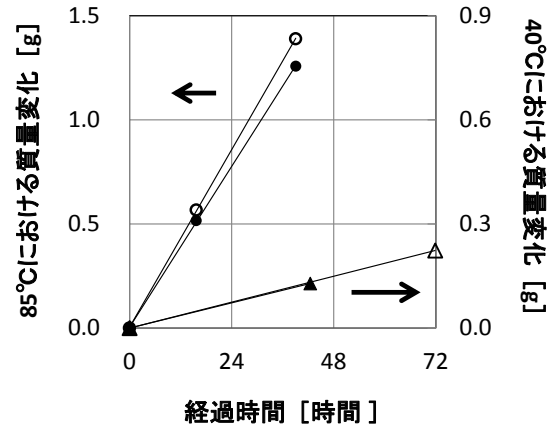


図2 PETを測定した場合のカップ質量変化

- : 従来のカップ 85°C ○ : 改良カップ 85°C
 - ▲ : 従来のカップ 40°C △ : 改良カップ 40°C
- 定常状態となった時間を0とした

85 °C の測定では、従来のカップの方が改良カップよりも質量変化が大きかった。これは、従来カップに装着された PET はカップ内圧力の上昇によりドーム状に変形したため¹⁰⁾、透過面積の増大と膜厚の減少によって水蒸気透過量が増加する方向に誤差を与えたものと推察された。改良カップに装着された PET はカップ内圧力が圧力調整機構によって緩和されて試料が変形せず、誤差が回避されたものと推察された。

従来のカップおよび改良カップを用いて PET の水蒸気透過度を 25~85 °C の範囲で測定し、水蒸気透過度の一般的な透過関係式である

$$J = P \Delta p / l \quad (1)$$

から水蒸気透過係数を算出した。ここで、 J は水蒸気透過度 ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)、 P は水蒸気透過係数 ($\text{mol m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)、 Δp は試験片を隔てた水蒸気圧差 (Pa)、 l は試験片の膜厚 (m) であり、それぞれ SI 単位系に換算した。

縦軸を水蒸気透過係数の対数 $\ln P$ 、横軸を温度の逆数 (K^{-1}) としたアレニウスプロットを図3に示す。改良カップによる測定値は 25~60 °C、および 60~85 °C の範囲でそれぞれ直線関係が見出され、60 °C 付近に透過の転移点が見出された。一方、従来のカップではばらつきのある値となり、明瞭な転移点は検出されなかった。PET におけ

る水蒸気透過性の転移温度は A. Launay ら¹¹⁾によってガラス転移に対応した変化であることが報告されており、今回開発した改良カップにおいてもこの転位に対応した屈曲が検出されたと考えられた。

3.2 封止材の水蒸気透過度測定

エポキシ樹脂系封止材の膜厚 120~220 μm の薄膜試験片を調整し、従来のカップ、および改良カップにより 85 $^{\circ}\text{C}$ で水蒸気透過度測定を行った結果を図4に示す。膜厚 120~220 μm の試験片の場合、改良カップの測定値は水蒸気透過度と膜厚の関係を示す式(1)に従う直角双曲線 ($y=ax^{-1}$) 上に分布し、従来のカップによる測定値はその曲線の上方に分布した(温湿度条件が 85 $^{\circ}\text{C}$, 90% RH で一定となるため式(1)の P と Δp は定数となる)。従来のカップでは試験片に損傷が生じたため水蒸気透過度が増す方向へ誤差を与え、改良カップでは損傷が回避されて式(1)の関係が見出されたものと推察された。

試験片の膜厚を厚くして機械的強度を増加させることにより、従来のカップにおいても測定時の損傷を回避することは可能である。しかし、膜厚 4,000 μm の封止材の測定に 2,000 時間を要した例のように¹²⁾、厚い試験片は長時間の測定が必要となるため実用的ではない。一方、図4で用いた試験片は、水蒸気透過度測定に 72~120 時間を要

し、包装フィルムと同程度¹⁾の実用的な測定時間であった。エポキシ樹脂系封止材の膜状試験片は、測定精度が保たれる範囲で薄く調整し、改良カップを用いて測定時の損傷を回避することで、実用的かつ安定した水蒸気透過度測定が行えることが示された。

図4の直角双曲線と式(1)から 85 $^{\circ}\text{C}$ における水蒸気透過係数を推算すると $0.23 \text{ mol m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ であった。さらに、膜厚 100~300 μm となる複数の薄膜試験片を用いて、同様に 25~60 $^{\circ}\text{C}$ の範囲の各温度における近似式を求め、水蒸気透過係数を求めることができた。これらの推算した水蒸気透過係数と温度に対するアレニウスプロットをとると、図5のとおり 25~85 $^{\circ}\text{C}$ の測定範囲でアレニウスプロットの直線関係が見出された。高分子膜の水

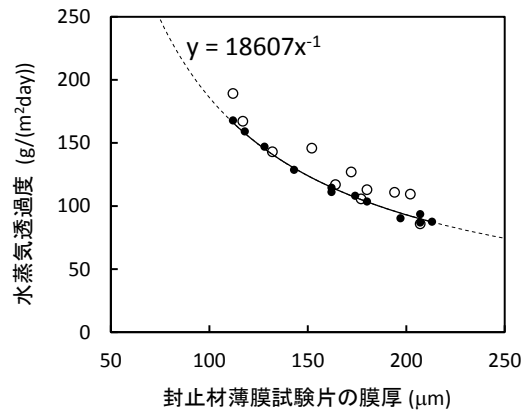


図4 封止材の水蒸気透過度と膜厚の関係
●:改良カップ ○:従来のカップ

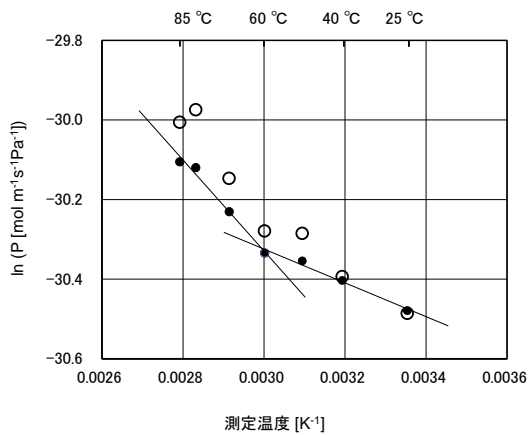


図3 25~85 $^{\circ}\text{C}$ で測定した PET の水蒸気透過性
●:改良カップ ○:従来のカップ

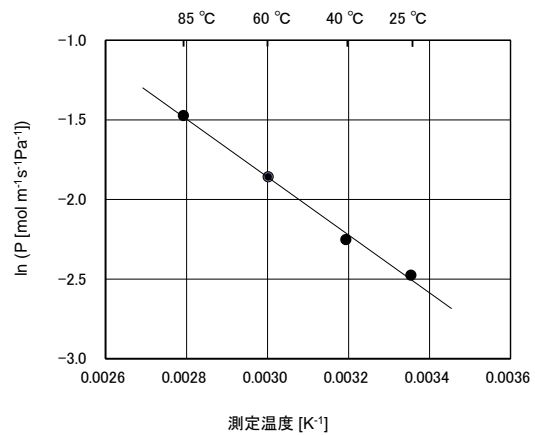


図5 25~85 $^{\circ}\text{C}$ で測定した封止材の水蒸気透過性

蒸気透過性は一般にアレニウスの式に従うため¹³⁾、改良カップの測定結果が直線関係を示したことは、この温度域で物性の安定したエポキシ樹脂系封止材として矛盾のない結果であった。

4 まとめ

圧力調整機構を設けた改良カップを用いることで、高温下の水蒸気透過度測定時に発生していたPETの膨張を回避することができた。また、エポキシ樹脂系封止材の薄膜試験片も損傷することなく測定でき、測定時間の短縮につながった。

PETの水蒸気透過係数にアレニウスプロットの転移点が発見され、エポキシ樹脂系封止材の場合はアレニウスプロットの直線関係が見出されたことから、改良カップによる高温下の測定が妥当であることが推察された。

参考文献

- 1) JIS Z 0208:1976 防湿包装材料の透湿度試験方法 (カップ法)
- 2) JEITA ED-4701/100A 半導体デバイスの環境及び耐久性試験方法 (寿命試験 I)
- 3) JIS C 60068-2-67:2001 環境試験方法-電気・電子 - 基本的に構成部品を対象とした高温高湿、定常状態の促進試験
- 4) JIS K 7129:2008 プラスチック-フィルム及びシート-水蒸気透過度の求め方 (機器測定法)
- 5) [ISO 15106-5:2015 Plastics -- Film and sheeting -- Determination of water vapour transmission rate -- Part 5: Pressure sensor method](#)
- 6) [ISO 15106-6:2015 Plastics -- Film and sheeting - - Determination of water vapour transmission rate -- Part 6: Atmospheric pressure ionization mass spectrometer method](#)
- 7) [ISO 15106-7:2015 Plastics -- Film and sheeting - - Determination of water vapour transmission rate -- Part 7: Calcium corrosion method](#)
- 8) 飯塚真也、村田一英、関根正裕：高温環境下における水蒸気透過度測定技術の開発”，埼玉県産業技術総合センター研究報告 第13巻 (2015)

- 9) [S. Iizuka, K. Murata, M. Sekine, and C. Sato, “A novel cup with a pressure-adjusting mechanism for high-temperature water vapor transmission rate measurements.” Polymer Testing 50 \(2016\) pp. 73–78.](#)
- 10) S. Iizuka, K. Murata, M. Sekine, and C. Sato, “Development of a Simple Cup Method for Water Vapor Transmission Rate Measurements under High-temperature Conditions,” 2016 International Conference on Electronics Packaging (ICEP2016), FE1-2, Sapporo, Japan, April 20-22 (2016).
- 11) [A. Launay, F. ThomINETTE, J. Verdu, “Water sorption in amorphous poly\(ethylene terephthalate\).” J. Appl. Polym. Sci. 73 \(1999\)](#)
- 12) 福原智博、伊藤満雄、大谷修：封止接着剤の透湿性低減によるリレー封止信頼性の改良，[信学技報, vol. 110, no. 298 \(2010\) pp. 9-13](#)
- 13) 永井一清 編「バリア技術 基礎理論から合成・成型加工・分析評価まで」p.62, 共立出版 (2014)